

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **17872**(13) **С1**(46) **2013.12.30**

(51) МПК

С 30В 29/28 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НЕЛЕГИРОВАННОГО ИЛИ ЛЕГИРОВАННОГО ИТТРИЙ- АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

(21) Номер заявки: а 20111115

(22) 2011.08.18

(43) 2013.04.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Гомельский государственный техни-
ческий университет имени П.О.Сухо-
го" (ВУ)

(72) Авторы: Бойко Андрей Андреевич;
Белый Дмитрий Иванович; Подде-
нежный Евгений Николаевич; Дро-
бышевская Наталья Евгеньевна;
Судник Лариса Владимировна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Гомельский государственный
технический университет имени
П.О.Сухого" (ВУ)

(56) JUNG H.-G. et al. J. Ceram. Process. Res. -
2008. - V. 9. - No. 2. - P. 111-117.
HUANG H. et al. Optical Materials,
2009, v. 31, p. 716-719.
RU 2137867 C1, 1999.
SU 1294032 A1, 2002.
BY a 20090923, 2011.
RU 2137715 C1, 1999.

(57)

Способ получения микрокристаллического порошка нелегированного или легированного иттрий-алюминиевого граната, при котором проводят механохимическую обработку методом мокрого помола с дистиллированной водой смеси исходных реагентов, содержащей оксихлорид иттрия $YOC1$, промышленный бемит - алюминия оксигидроокись состава $AlO(OH)$ в стехиометрическом соотношении и при необходимости оксихлорид церия или оксихлорид неодима, полученный прекурсор подвергают сушке и последующей термической обработке в воздушной среде при температуре не менее $900^{\circ}C$.

Изобретение относится к области синтеза неорганических материалов и может найти применение при получении микрокристаллического порошка нелегированного иттрий-алюминиевого граната химического состава $Y_3Al_5O_{12}$ или микрокристаллического порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия и неодима ($Y_3Al_5O_{12}:Ce$ и $Y_3Al_5O_{12}:Nd$), методом механохимической активации исходных компонентов в сочетании с гидротермальной их обработкой в водной среде при повышенном давлении и температуре с последующей термообработкой прекурсора граната. Нелегированный или легированный порошок иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) может использоваться как исходный материал для получения высокоплотной керамики, в качестве исходной шихты для выращивания монокристаллов ИАГ, применяемых в виде активных сред в твердотельных лазерах, а также для получения люминесцентных компаундов и композиционных покрытий для люминофорных преобразователей светодиодных осветительных ламп и приборов белого цвета излучения.

Методы получения порошкообразного ИАГ разнообразны и включают в себя: способ твердотельных реакций между оксидами иттрия, алюминия и легирующими добавками в

стехиометрическом соотношении; различные варианты соосаждения исходных солей; формирование прекурсоров на основе полимерных сеток; механохимические методы синтеза и др.

Известны также гидротермальные методы получения микрокристаллического порошка ИАГ, при которых стехиометрическая смесь порошков оксида иттрия и оксида алюминия (с мольным отношением 3:5) подвергается гидротермальной обработке в 1-3 % водных растворах активаторов, в качестве которых используют соли щелочных металлов и аммония, предельных органических кислот (C1-C3) при температурах 270-360 °C и $P = 56-190$ атм [1].

Недостатками гидротермального метода являются большие энергозатраты, сложность и небезопасность используемого оборудования (автоклавов высокого давления - до 200 атм), длительность процесса получения иттрий-алюминиевого граната (24 ч), а также загрязнение конечного продукта солями щелочных металлов, которые являются активаторами при гидротермальном синтезе, что ведет к ухудшению люминесцентных характеристик в случае легирования ИАГ оптически-активными примесями (Ce, Nd).

Механохимические методы синтеза тонких порошков ИАГ появились как альтернатива прямому методу синтеза ИАГ из оксидов, химическим методам соосаждения, термохимическим методам (горения). Основным преимуществом механохимического синтеза является то, что реакция синтеза активируется механической энергией, процесс является экологически чистым, более управляемым и воспроизводимым. С массовым появлением высокоскоростных планетарных мельниц механохимический синтез иттрий-алюминиевого граната получил большее распространение, в том числе для синтеза легированных ионами редкоземельных элементов ультрадисперсных порошков.

Так, известен способ получения иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ путем твердотельной механохимической реакции между металлическим алюминиевым порошком Al и порошком Y_2O_3 аналитической степени чистоты. Для этого была использована высокоскоростная шаровая мельница при длительном времени помола (5 ч). После получения прекурсора следовала термическая реакция обжига порошка, и кристаллизация $Y_3Al_5O_{12}$ завершалась при температуре 1000 °C [2]. Однако даже при длительной обработке смеси в высокоскоростной мельнице и длительной высокотемпературной обработке не удалось получить чистый порошок ИАГ, свободный от примесей. Полученные порошки были загрязнены примесями либо Y_2O_3 либо металлическим алюминием.

Известен также способ [3] синтеза иттрий-алюминиевого граната из коммерческих высокочистых порошков Y_2O_3 и Al_2O_3 с использованием планетарной мельницы Retsch RM-400, в которой стаканы и шары изготовлены из сверхтвердого сплава карбида вольфрама. Объем стакана 250 мл, внутренний диаметр - 75 мм и диаметр шаров - 10 мм. Соотношение шары - порошок составляло 20:1. Никакой растворитель не использовался. Сухие порошки совместно обрабатывали в мельнице со скоростью 200 об/мин в течение 20 ч. Для предотвращения перегрева процесс проводили циклически: 25 мин работы, 5 мин пауза. Установлено, что в результате помола образуются крупные агломераты, состоящие из смеси Y_2O_3 и Al_2O_3 с размерами в десятки микрометров. При термообработке на воздухе (температура 900 °C) начинает образовываться фаза граната, но еще присутствует фаза Y_2O_3 . При 1000 °C появляются незначительные рефлексы фазы $YAlO_3$ (перовскит), которые полностью исчезают при 1200 °C. Механическим воздействием шаров на кристаллические фазы в частицах образуется дефектная структура, которая находится в метастабильном состоянии. В порошках ИАГ, полученных методом механохимической активации и прокаленных выше 1200 °C, не обнаружено посторонних примесей и других фаз, кроме $Y_3Al_5O_{12}$. Недостатками процесса являются высокие температуры прокаливания прекурсора и длительность процесса синтеза.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому является способ получения микрокристаллического порошка ИАГ путем механохимической твердотельной реак-

ции оксида иттрия с двумя типами оксида алюминия - бемитом $\text{AlO}(\text{OH})$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4]. Реакция Y_2O_3 с $\text{AlO}(\text{OH})$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ активируется механической энергией с использованием смесительной мельницы Spex 8000-D, имеющей ZrO_2 - стакан (50 мл) с ZrO_2 - шарами (\varnothing 10 мм). Реакция проходит в воздушной атмосфере при комнатной температуре в течение 24 ч. Перед процессом размола исходные реагенты в стехиометрическом соотношении смешиваются в ступке в среде ацетона, далее высушиваются при температуре 80 °С в течение 8 ч и загружаются в стакан мельницы. Полученные после механохимической активации порошки прокаливаются при 1000 °С в течение 2 ч на воздухе.

Однако, как следует из рассмотрения данного способа механохимического синтеза иттрий-алюминиевого граната из Y_2O_3 , оксидов алюминия $\text{AlO}(\text{OH})$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ требуется длительное время совместного помола компонентов (24 ч), длительное время прокаливания (6 ч) и высокие температуры прокаливания прекурсора (1300 °С). Общая продолжительность процесса получения микрокристаллического порошка иттрий-алюминиевого граната по прототипу составляет около 40 ч. Кроме того, для получения иттрий-содержащего компонента (Y_2O_3) и алюминий-содержащего компонента требуются длительные операции осаждения и прокаливания гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$, что усложняет процесс получения ИАГ и является экологически небезопасным.

Задачей, на решение которой направлен заявляемый способ, является снижение энергоемкости, сокращение длительности процесса и улучшение условий труда.

Поставленная задача достигается способом получения микрокристаллического порошка нелегированного или легированного иттрий-алюминиевого граната, при котором проводят механохимическую обработку методом мокрого помола с дистиллированной водой смеси исходных реагентов, содержащей оксихлорид иттрия YOC1 , промышленный бемит - алюминия оксигидроокись состава $\text{AlO}(\text{OH})$ в стехиометрическом соотношении и при необходимости оксихлорид церия или оксихлорид неодима, полученный прекурсор подвергают сушке и последующей термической обработке в воздушной среде при температуре не менее 900 °С.

Механохимическую обработку исходных реагентов, в состав которых входят ионы иттрия, алюминия и кислорода в стехиометрическом соотношении, соответствующем химической формуле иттрий-алюминиевого граната, проводят методом мокрого помола исходных реагентов с дистиллированной водой в высокоскоростной планетарной мельнице в течение 2 ч в герметично закрытом керамическом стакане. Полученную смесь просушивают 4 ч при 120 °С. Далее прекурсор в течение 1 ч подвергают термической обработке в воздушной среде муфельной печи при температуре не ниже 900 °С. Легированный ИАГ получают аналогичным образом, а легирование осуществляют путем добавления в состав исходных реагентов в необходимых пропорциях добавок CeOC1 или NdOC1 , полученных предварительным прокаливанием солей $\text{CeOCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 500 °С в течение 1 ч.

В качестве источника ионов иттрия используют свежеприготовленный оксихлорид иттрия YOC1 , полученный прокаливанием соли хлористого иттрия $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на воздухе в течение 1 ч при температуре 500 °С (фиг. 1), а в качестве источника ионов алюминия берут промышленный бемит (алюминия оксигидроокись) состава $\text{AlO}(\text{OH})$ [ТУ 2133-001-58849237-2003].

Реализация заявляемого способа позволяет получить до 100 % выход микрокристаллического нелегированного химически чистого или легированного порошка иттрий-алюминиевого граната. Улучшение условий труда обусловлено применением чистых исходных материалов и замкнутой системе синтеза прекурсора иттрий-алюминиевого граната.

Благодаря тому что продолжительность помола составляет 2 ч, время просушки смеси не превышает 4 ч, а термическую обработку прекурсора ведут при температуре 900 °С в течение 1 ч, общая продолжительность процесса не превышает 10 ч, что в сравнении с

прототипом (40 ч, 1200-1300 °С) значительно сокращает энергоемкость и длительность процесса синтеза.

На фиг. 1 представлена рентгенограмма полученного YOC1 ;
на фиг. 2 представлена рентгенограмма полученного $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$;
на фиг. 3 представлена рентгенограмма полученного $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$;
на фиг. 4 представлена рентгенограмма полученного $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$;
на фиг. 5 представлена рентгенограмма полученного перовскита YAlO_3 и граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Предлагаемый способ получения нелегированного или легированного микрокристаллического иттрий-алюминиевого граната иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

Получение нелегированного микрокристаллического порошка иттрий-алюминиевого граната.

Взвешивают исходные реагенты:

YOC1 - 33,8 г.

$\text{AlO}(\text{OH})$ - 30 г.

Отмеряют объем дистиллированной воды:

H_2O - 70 мл.

Помещают реагенты в керамический стакан из оксида циркония емкостью 0,5 л со 100 циркониевыми шарами диаметром 10 мм. Керамический стакан закрывают герметично керамической крышкой из оксида циркония. Помещают стакан в планетарную мельницу Пульверизетте-5 (фирма Fritch, Германия). Включают вращение мельницы. Частота вращения составляет 300 об/мин, время обработки - 2 ч. Температура в стакане составляет 80 °С, избыточное давление 2,5 атм. После остановки мельницы крышку стакана открывают и смесь помещают в фарфоровую выпаривательную чашку и сушат в сушильном шкафу СНОЛ 3,5 при 120 °С в течение 4 ч с обдувом воздухом. Затем высушенный прекурсор иттрий-алюминиевого граната помещается в алундовый тигель и подвергается термообработке при температуре 900 °С в течение 1 ч в муфельной печи в воздушной атмосфере. Полученный продукт по данным рентгенофазового анализа (фиг. 2) представляет собой однофазный микрокристаллический порошок иттрий-алюминиевого граната химической формулы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, с размером кристаллов 0,5-1,5 мкм. Общая длительность процесса получения микрокристаллического порошка ИАГ составляет около 10 ч.

Пример 2.

Получение легированного ионами церия микрокристаллического порошка иттрий-алюминиевого граната.

Взвешивают исходные реагенты:

YOC1 - 33,8 г.

$\text{AlO}(\text{OH})$ - 30 г.

CeOC1 - 0,6 г.

Отмеряют объем дистиллированной воды:

H_2O - 70 мл.

Помещают реагенты в керамический стакан из оксида циркония емкостью 0,5 л со 100 циркониевыми шарами диаметром 10 мм. Керамический стакан закрывают герметично керамической крышкой и помещают в планетарную мельницу Пульверизетте-5 (фирма Fritch, Германия). Включают вращение мельницы. Частота вращения составляет 300 об/мин, время обработки составляет 2 ч. Температура в стакане составляет 80 °С, избыточное давление 2,5 атм. После остановки мельницы крышку стакана открывают и смесь помещают в фарфоровую выпаривательную чашку и сушат в сушильном шкафу СНОЛ 3,5 при 120 °С в течение 4 ч с обдувом воздухом. Затем высушенный прекурсор помещается в алундовый тигель и подвергается термообработке при температуре 900 °С в течение 1 ч в муфельной печи в воздушной атмосфере. Полученный продукт по данным

рентгенофазового анализа (фиг. 3) представляет собой однофазный микрокристаллический порошок иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия (1,5 мас. % Ce_2O_3), химической формулы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, с размером кристаллов 0,5-1,5 мкм.

Общая длительность процесса получения микрокристаллического порошка ИАГ, легированного ионами церия составляет около 10 ч.

Пример 3.

Получение легированного ионами неодима микрокристаллического порошка иттрий-алюминиевого граната.

Взвешивают исходные реагенты:

YOCl - 33,8 г.

$\text{AlO}(\text{OH})$ - 30 г.

NdOCl - 1,8 г.

Отмеряют объем дистиллированной воды:

H_2O - 70 мл.

Помещают реагенты в керамический стакан из оксида циркония емкостью 0,5 л со 100 циркониевыми шарами диаметром 10 мм. Керамический стакан закрывают герметично керамической крышкой и помещают стакан в планетарную мельницу Пульверизетте-5 (фирма Fritch, Германия). Включают вращение мельницы. Частота вращения составляет 300 об/мин, время обработки составляет 2 ч. Температура в стакане составляет 80 °С, избыточное давление 2,5 атм. После остановки мельницы крышку стакана открывают и смесь помещают в фарфоровую выпаривательную чашку и сушат в сушильном шкафу СНОЛ 3,5 при 120 °С в течение 4 ч с обдувом воздухом. Затем высушенный прекурсор помещается в алундовый тигель и подвергается термообработке при температуре 900 °С в течение 1 ч в муфельной печи в воздушной атмосфере. Полученный продукт по данным рентгенофазового анализа (фиг. 4) представляет собой однофазный микрокристаллический порошок иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами неодима (4,5 мас. % Nd_2O_3) химической формулы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$, с размером кристаллов 0,5-1,5 мкм.

Общая длительность процесса получения микрокристаллического порошка ИАГ, легированного ионами неодима составляет около 10 ч.

Пример 4.

Проводят эксперимент таким же образом, как и в примере 1, но температуру термообработки прекурсора в муфельной печи выставляют 850 °С. В данном случае после прокаливания образуется двухфазный продукт, состоящий по данным рентгенофазового анализа из микрокристаллов перовскита YAlO_3 и граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (фиг. 5).

Пример 5.

Проводят эксперимент таким же образом, как и в примере 1, но температуру термообработки в муфельной печи выставляют 950 °С. В данном случае в результате прокаливания образуется однофазный продукт, по данным рентгенофазового анализа состоящий из микрокристаллов граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (рентгенограмма идентична фиг. 2).

Таким образом, предлагаемый способ получения нелегированного или легированного ионами церия и неодима микрокристаллического порошка иттрий-алюминиевого граната позволяет снизить энергоемкость, сократить длительность процесса и улучшить условия труда.

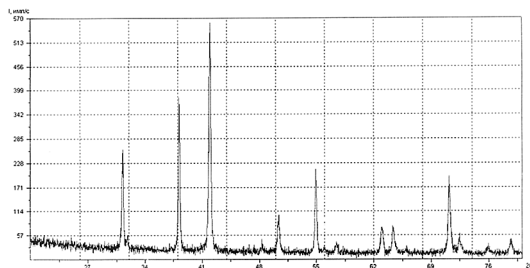
Источники информации:

1. Патент РФ 2137867, МПК С 30В 7/10.

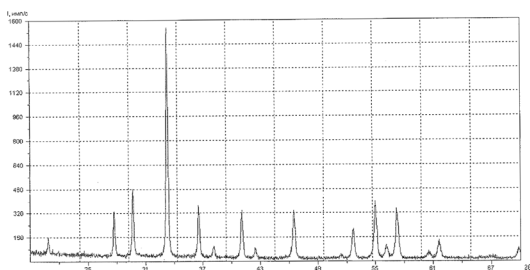
2. Patankar S.N., Zhang Z., Adam G., (Sam) Froes P.M. Processing of yttrium aluminum garnets under non-equilibrium conditions // J. Alloys and Compounds. - 2003. - Vol. 353. - No. 1-2. - P. 307-309.

3. Huang H., Gong H., Tang D., Tan O.K. Synthesis and characterization of yttrium aluminum garnet by high-energy ball milling // Optical materials. - 2009. - Vol. 31. - P. 716-719.

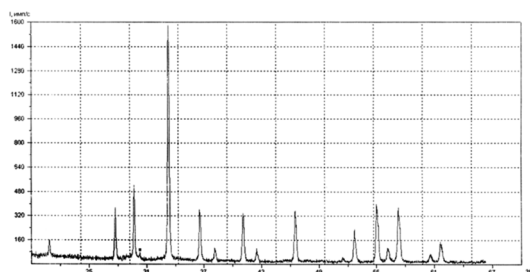
4. Jung H.-G., Hong S.-J., Hwang G.-H. et al. Synthesis and sintering of YAG powder by a mechanochemical solid reaction of yttria with two types of aluminum source // J. Ceram. Proc. Res. - 2008. - Vol. 9. - No. 2. - P. 111-117 (прототип).



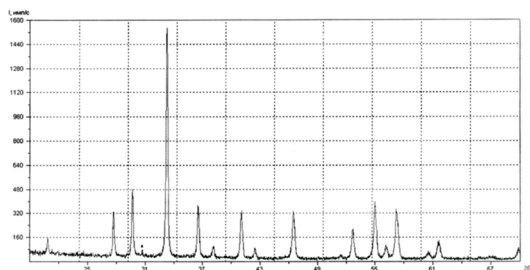
Фиг. 1



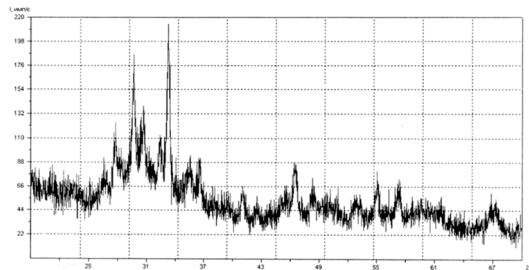
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5